

**VERFAHREN ZUM KONTINUIERLICHEN HERSTELLEN EINER  
LOESUNG AUS CETOSE DURCH ISOMERISATION VON  
ALDOSE, SOWIE ANLAGE ZUM DURCHFUEHREN DES**

[71] Applicant: EPISUCRES SA

[72] Inventors: Martin, Theodore

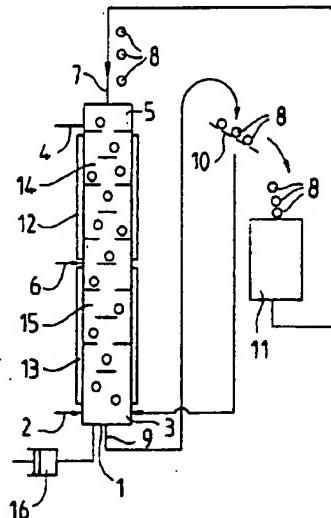
[21] Application No.: DE19614609A

[22] Filed: 19960415

[43] Published: 19971016

[30] Priority: DE DE19614609A 19960415

[Go to Fulltext](#)



**[57] Abstract:**

Process for the continuous preparation of a cetose solution, preferably cetoheptose, from a sugar solution containing at least one aldose, preferably one or more aldoheptose compounds, comprises: (a) adding the sugar solution continuously to at least one vertical multi-contact reactor (1) containing one or more tectosilicate or argile suitable as a heterogeneous isomerisation catalyst, which is continuously circulated inside the reactor; and (b) circulating at least one microporous solid, compatible with the isomerisation reaction conditions, from the top of the reactor downwards for carrying out selective adsorption to either adsorb aldose compounds from the sugar solution or adsorb cetose compounds from the isomerisation product. Also claimed is the apparatus for carrying out the process comprising a continuously operating vertical multi-contact reactor (1), preferably a pulsing column, used along with devices (12, 13) for maintaining two different temperatures in at least two different reactor zones (14, 15).

[52] US Class:

[51] Int'l Class: C07H000304

[52] ECLA: C07H000304





⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 196 14 609 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 07 H 3/00**  
C 07 H 1/08  
C 07 H 1/06

⑯ Aktenzeichen: 196 14 609.7  
⑯ Anmeldetag: 15. 4. 96  
⑯ Offenlegungstag: 16. 10. 97

⑯ Anmelder:  
Episucres S.A., Erstein, FR

⑯ Vertreter:  
Weitzel, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 89522  
Heidenheim

⑯ Erfinder:  
Martin, Théodore, Erstein, FR

⑯ Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen einer Lösung aus Cetose durch Isomerisation von Aldose, sowie  
Anlage zum Durchführen des Verfahrens

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung  
zum kontinuierlichen Herstellen einer Cetoselösung, ausge-  
hend aus einer Ausgangs-Zuckerlösung, die wenigstens eine  
Aldose aufweist.

Gemäß der Erfindung wird ein vertikaler, kontinuierlich  
arbeitender Multikontakt-Reaktor vorgesehen, in welchem  
kontinuierlich wenigstens ein Tectosilicat oder ein Argil  
umgewälzt wird, geeignet zum Bilden eines heterogenen  
Isomerisationskatalysators; weiterhin wird wenigstens ein  
mikroporiger Feststoff zur selektiven Adsorption von oben  
nach unten durch den Reaktor hindurchgeleitet, ausgewählt  
zum selektiven Adsorbieren entweder von Aldosen aus der  
Ausgangslösung, oder von Cetosen aus der Isomerisation,  
kompatibel mit den Isomerisationsbedingungen.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Anlage zum kontinuierlichen Herstellen einer Lösung von Cetose, insbesondere von Cetohexose wie Fructose, ausgehend von einer Zuckerlösung mit wenigstens einer Aldose, insbesondere einer Aldohexose wie Glucose. Zuckerlösungen, extrahiert aus Natursubstanzen wie Chicorée Zuckerrüben, Zuckerrohr oder Getreide, enthalten Oside, die durch Hydrolyse gemischte Zuckerlösungen aus Cetosen, Aldosen oder Oside erzeugen. Die Aldosen und insbesondere die Aldohexosen wie Glucose sind Zucker, die zu geringeren Herstellungskosten erzeugt werden können, und zwar aufgrund der Tatsache, daß sie in großen Mengen in Naturprodukten vorkommen. Im Gegensatz hierzu sind die Herstellungskosten von Cetosen, die in Naturprodukten weniger stark auftreten, teurer in der Herstellung, und außerdem ist es schwieriger, sie zu extrahieren, insbesondere bei hohen Reinheitsanforderungen. Die Cetosen und insbesondere die Cetohexosen wie Fructose weisen jedoch besondere, interessante Eigenschaften auf. Insbesondere haben sie eine unterschiedliche Süßkraft und sind die Vorläufer zahlreicher Derivate mit interessanten Eigenschaften, beispielsweise HMF. Was die Nahrungsmittelindustrie anbetrifft wie auch die Industrie der organischen Chemie, so hätte die Anwendung von Cetosen zur Voraussetzung, daß eine Lösung großer Reinheit bei geringeren Herstellungskosten zur Verfügung stünde, insbesondere frei von Aldose, deren geschmackliche und physiko-chemische Eigenschaften anders als diejenigen von Cetosen sind.

Der Herstellungspreis von Glucose liegt üblicherweise in der Größenordnung des zwei- bis vierfachen von Saccharose, Oside natürlichen Ursprungs, während jener von Fructose üblicherweise in der Größenordnung des fünf- bis achtfachen jenes von Saccharose liegt, nämlich in der Größenordnung des zwei- bis 4-fachen von Glucose.

Es wurde schon in Erwägung gezogen, Aldosen zu Cetosen zu isomerisieren und insbesondere Glucose zu Fructose. Derartige Isomerisationsreaktionen sind jedoch schwierig durchzuführen, und erlauben es nicht, eine hundert Prozent reine Cetose auf chemischem Wege zu erreichen. Es wäre somit notwendig, eine spätere Extraktionsstufe vorzusehen, die ihrerseits immer noch nicht zu einer hundertprozentigen Reinheit der Cetose bei vernünftigen Kosten führen würde.

Die chemische Isomerisation von Glucose in Fructose in homogener Umgebung kann in Anwesenheit eines basischen Katalysators durchgeführt werden. Jedoch bilden sich gleichzeitig zahlreiche andere Isomere wie Abbauprodukte, beispielsweise Manose, Sorbose, Psicose oder Tagatose.

Die Isomerisation von Glucose in Fructose in Anwesenheit eines Iontentauschharzes wurde ebenfalls in Erwägung gezogen. Jedoch diffundiert die Fructose in das Kunsthars und baut sich schneller ab, als die Glucose. Von da ab führen bekannte Verfahren zu schwierigen Reinigungsvorgängen, aufgrund der Anwesenheit von gefärbten Stoffen, Geruchsstoffen sowie Aschen und anderen Verunreinigungen.

Es wurde auch schon in Erwägung gezogen, die Isomerisation in Anwesenheit eines Enzyms durchzuführen. Die Nachteile dieser Art von Reaktion bestehen in den Herstellungskosten des Enzyms sowie in der Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie etwa

dem pH-Wert oder der Temperatur. Außerdem führt die enzymatische Isomerisation, ausgehend von reiner Glucose, zu Fructoseanteilen, die eine spätere Abtrennung erfordern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile dadurch zu vermeiden, daß ein Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen einer Lösung aus reiner Cetose angegeben wird, insbesondere aus Cetohexose, und noch besser aus Fructose, bei niedrigen Herstellungskosten, insbesondere bei solchen Herstellungskosten, die vergleichbar mit jenen zum Herstellen von Aldosen sind, insbesondere von Aldohexosen, und insbesondere von Glucosen.

Weiterhin soll das Verfahren wirtschaftlich sein. Es soll eine reine Lösung von Fructose herstellen, ausgehend von einer Lösung von Glucose oder von Fructose und Glucose bei niedrigeren Herstellungskosten, wie bei den bekannten Verfahren, und insbesondere kompatibel mit den industriellen Gegebenheiten.

Das Verfahren soll in einem einzigen Schritt durchführbar sein. Es soll industriell zu rentablen Bedingungen durchführbar sein in einer Anlage verringter Größe und verringter Kapazität, die selbst zu niedrigen Kosten hergestellt wurde und bei niedrigen Betriebskosten betrieben werden kann.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

Wird ein selektiver Adsorptionskörper von Cetosen vorgesehen, so wird eine spätere Desorptionsstufe vorgesehen.

Wird ein mikroporiger Körper vorgesehen, geeignet zum selektiven Absorbieren von Aldosen, so wird die isomerisierte Cetose in einem Lösungsmittel wiedergewonnen, insbesondere einem Lösungsmittel, das im Gegenstrom von unten nach oben strömt und das dasselbe sein kann, wie die Ausgangslösung, nämlich Wasser. In diesem Falle können zwei in Reihe geschaltete Reaktoren vorgesehen werden, nämlich ein erster Trennreaktor und ein zweiter Isomerisationsreaktor. Im ersten Trennreaktor läßt man einen selektiven Adsorptionskörper von Aldosen umlaufen. Dieser mit Aldosen beladene Körper wird in den zweiten Reaktor im Gegenstrom zu einem Lösungsmittel, insbesondere Wasser, eingeführt, unter den Bedingungen der Isomerisation und in Anwesenheit eines Isomerisationskatalysators. Die aus dem zweiten Isomerisationsreaktor ausgezogene Lösung ist mit isomerisierter Cetose und einem Rückstand von Aldosen beladen und wird in den ersten Trennreaktor mit der Ausgangs-Zuckerlösung eingeführt. Am Ausgang des ersten Trennreaktors wird eine reine Cetoselösung extrahiert.

Die Erfindung betrifft ferner eine Variante dieses Verfahrens. Dieses umfaßt die folgenden Verfahrensschritte:

Es wird ein einziger Mehrkontakt-Reaktor verwendet; die Ausgangs-Zuckerlösung wird auf einem Zwischenneiveau des Reaktors eingeführt; es wird wenigstens ein mikroporiger selektiver Adsorptionskörper der Aldosen der Ausgangs-Zuckerlösung ausgewählt; in den Reaktor wird ein kontinuierlicher Strom des Lösungsmittels der Ausgangs-Zuckerlösung eingeführt, und zwar auf einem niedrigeren Niveau des Reaktors wie jenes, auf welchem die Ausgangs-Zuckerlösung eingeführt wird; die Cetoselösung wird kontinuierlich auf einem Niveau des Reaktors abgezogen, das oberhalb jenes liegt, an welchem die Ausgangszuckerlösung eingeführt wird, so

daß das Verfahren in einem einzigen Schritt und in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden kann.

Bei diesem Verfahren gemäß der Erfindung wird die Isomerisation in einer besonderen Zone durchgeführt, die insbesondere unterhalb einer Separationszone angeordnet ist, insbesondere einer Adsorptionszone der Aldosen.

Gemäß der Erfindung wird die Temperatur innerhalb des Reaktors beziehungsweise der Reaktoren in wenigstens zwei voneinander verschiedenen Zonen gesteuert, deren erste auf einer Temperatur zwischen 30° und 90°C gehalten wird, ausgewählt um die Adsorption durch den mikroporigen Feststoff zu begünstigen, und deren zweite auf eine Temperatur zwischen 90° und 110°C gehalten wird, ausgewählt um die Isomerisation von Aldosen in Cetosen zu begünstigen. Vorteilhaftweise wird die Temperatur in der ersten Zone, der Adsorptionszone, auf 60°C gehalten, und in der zweiten Zone, der Isomerisationszone, auf 95° bis 100°C.

Verwendet man einen einzigen Reaktor, sowie dies gemäß der Erfindung möglich ist, so befindet sich die Zone der Adsorption, die erste Zone, oberhalb der Zufuhr der Ausgangs-Zuckerlösung in den Reaktor; die zweite Zone, die Isomerisationszone, befindet sich unter der Zufuhr der Ausgangszuckerlösung in den Reaktor. Auf diese Weise hält man unterschiedliche Temperaturen oberhalb und unterhalb der Zuführstelle der Ausgangszuckerlösung in dem Reaktor aufrecht, nämlich eine Temperatur zwischen 30° und 90°, insbesondere in der Größenordnung von 60°, entsprechend der Adsorptionszone der Aldosen durch den mikroporigen Festkörper, angeordnet über der Einführungsstelle der Ausgangs-Zuckerlösung, und eine Temperatur zwischen 90° und 110° insbesondere in der Größenordnung von 95°, entsprechend der zweiten Zone, nämlich der Isomerisationszone, angeordnet unterhalb der Einführungsstelle der Ausgangs-Zuckerlösung.

Das Einführen von Lösungsmittel, häufig Wasser, im unteren Teil des Reaktors erlaubt es, den mikroporigen Feststoff zu waschen und die durch die Isomerisation gebildete Fructose zu entnehmen.

Gemäß der Erfindung wird als heterogener Isomerisationskatalysator ein Tectosilicat oder ein Argil in nicht-protonischer Gestalt verwendet, funktionalisiert durch metallische Kationen, insbesondere Alkali oder Erdalkali.

Ein solches Tectosilicat oder Argil in kationischer Form (nicht-protonisch) hat eine zum Katalysieren der Isomerisation ausreichende Basizität.

Gemäß der Erfindung wird außerdem ein Tectosilicat oder ein Argil als mikroporiger Feststoff für die selektive Adsorption verwendet. Außerdem wird gemäß der Erfindung ein mikroporiger Feststoff für die selektive Adsorption in vorgeformten Teilchen verwendet, insbesondere in extrudierter Form.

Gemäß einer ersten Variante der Erfindung wird ein anderer Katalysator verwendet, als der mikroporige Körper der selektiven Adsorption.

Gemäß einer zweiten Variante der Erfindung wird ein Tectosilicat oder ein Argil verwendet, das geeignet ist, die Rolle des Isomerisationskatalysators und des mikroporigen Körpers der selektiven Adsorption zu übernehmen.

Gemäß der Erfindung wird in diesem Falle ein Tectosilicat oder ein Argil eingesetzt, das die Rolle des Katalysators in einem anderen Temperaturbereich als jenem übernimmt, bei welchem es die Rolle des mikroporigen Feststoffes der selektiven Adsorption der Aldosen über-

nimmt. Man wählt insbesondere ein Tectosilicat oder ein Argil, die eine selektive Adsorption der Aldosen bei einer Temperatur aufweisen, die anders ist, als jene, bei der die Wirkung der Isomerisationskatalyse durch den Festkörper optimal ist.

Es ist bekannt, wie die Eigenschaften eines mikroporigen Feststoffes zu definieren sind, damit dieser eine selektive Adsorption in bezug auf Aldosen (insbesondere Glucose) oder Cetosen (insbesondere Fructose) aufweist. Gemäß der Erfindung wird ein Zeolith als Katalysator oder als Festkörper zur selektiven Adsorption verwendet.

Als Festkörper zur selektiven Adsorption von Aldosen, insbesondere von Glucose, wird ein Zeolith X in Gestalt von Kalium oder ein Zeolith X in Gestalt von Barium verwendet. Diese Zeolithe weisen unter anderem eine gute Basizität auf, die alleine bei einem Verfahren gemäß der Erfindung dazu verwendet werden können, um gleichzeitig die Rolle eines Isomerisationskatalysators und eines selektiven Adsorptionsmittels für Aldosen zu bilden, wie oben erwähnt.

Als Körper zur selektiven Adsorption von Cetosen, insbesondere von Fructose, kann ein Zeolith X in Form von Natrium, oder ein Zeolith Y in Form von Kalium, oder ein Zeolith X in Form von Strontium, oder ein Zeolith Y in Form von Calcium verwendet werden.

Ein Verfahren gemäß der Erfindung kann in einer pulsierenden Kolonne durchgeführt werden.

Die Erfindung betrifft ferner eine Anlage zum Durchführen des Verfahrens gemäß der Erfindung, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen kontinuierlichen, vertikalen Mehrkontakt-Reaktor umfaßt, insbesondere eine pulsierende Kolonne, sowie Mittel zum Steuern der Temperatur, die im Inneren des Reaktors herrscht, mit wenigstens zwei voneinander verschiedenen Zonen, die jeweils mindestens zwei voneinander verschiedenen Temperaturen entsprechen.

Die Anlage gemäß der Erfindung ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Einlaß für die Ausgangslösung aufweist, angeordnet auf einem mittleren Niveau des Reaktors, und daß die Steuermittel dazu geeignet sind, die Temperatur oberhalb und unterhalb des Einlasses der Ausgangslösung unabhängig voneinander zu steuern oder zu regeln.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren und eine Anlage, umfassend in Kombination sämtliche oder einige der oben und nachstehend erwähnten Eigenschaften.

Eine Anlage gemäß der Erfindung, so wie in der Figur dargestellt, weist eine pulsierende Kolonne 1 auf, die die vertikale, kontinuierliche Mehrkontaktevorrichtung der Reaktion beziehungsweise Extraktion darstellt. Diese pulsierende Kolonne 1 weist einen Einlaß 2 in seinem unteren Teil 3 auf, durch welchen eine Flüssigkeit eingeleitet wird, vor allem Wasser, und einen Auslaß 4 in seinem oberen Teil 5, durch welchen die hergestellte reine Cetose-Lösung abgezogen wird.

Die pulsierende Kolonne 1 ist weiterhin mit einem Einlaß 6 für die Ausgangszuckerlösung ausgerüstet, angeordnet auf einem mittleren Niveau, das heißt zwischen dem unteren Einlaß 2 für Wasser und dem oberen Abzug 4 für die Cetose-Lösung. Der Einlaß 6 für die Ausgangslösung befindet sich auf einem Niveau, das im dargestellten Ausführungsbeispiel im wesentlichen dazwischen liegt. Gemäß der jeweiligen Kinetik der Adsorption und der Isomerisation kann der Einlaß in bezug auf das dargestellte Beispiel nach oben oder nach unten verschoben werden.

Die pulsierende Kolonne 1 ist ferner mit einem obe-

ren Einlaß 7 für die in Stückchen 8 vorliegenden Feststoffe ausgerüstet. Diese Stückchen 8 laufen von oben nach unten um und werden somit am unteren Teil 3 der pulsierenden Kolonne 1 durch einen Auslaß 9 ausgelassen. Verwendet man ein Zeolith X in Gestalt von Kalium oder vorgeformtem Barium (beispielsweise in Kugeln, Knöllchen der Zylindern extrudiert), so dient dieses gleichzeitig als Isomerisationskatalysator und als mikroporiger Körper zum selektiven Adsorbieren von Aldosen, insbesondere von Glucose. Ein solches Zeolith bildet in der Tat ein molekulares Sieb, das vorzugsweise die Glucose in bezug auf die Fructose adsorbiert. Diese Stückchen wandern somit von oben nach unten durch die pulsierende Kolonne 1 hindurch, und im Gegenstrom zur flüssigen Phase, die von unten nach oben strömt.

Gemäß einer hier nicht dargestellten Abwandlung kann ein Isomerisationskatalysator verwendet werden, der von der festen Verbindung der selektiven Adsorption verschieden ist. Der Katalysator kann gleichzeitig mit den Stückchen der festen Adsorptionsverbindung am oberen Teil 5 der Kolonne 1 zugegeben werden, oder statt dessen in pulveriger Form in Suspension der Ausgangs-Zuckerlösung beigemischt werden. Dies kann beispielsweise mittels eines Mischers geschehen, der stromaufwärts des Einlaß 6 angeordnet ist, der in diesem Falle in den unteren Teil der pulsierenden Kolonne 1 plaziert wird. Im letzteren Falle wird ein Filter am Extraktionsauslaß 4 der Cetoselösung vorgesehen, um den in dieser Lösung in Suspension befindlichen Katalysator abzutrennen. Bei dieser Variante muß jedoch der Katalysator nicht unbedingt die Rolle der selektiven Adsorptionsverbindung des einen oder anderen Zuckers übernehmen.

Die Teilchen 8 der Feststoffverbindung, die am unteren Teil der pulsierenden Kolonne 1 wiedergewonnen werden, werden durch ein Filter 10 geführt, und zwar mittels einer hydraulischen Steigvorrichtung. Am Ausgang des Filters 10 können die Teilchen 8 mittels einer Behandlung wiedergewonnen werden, durchgeführt mit einer Vorrichtung 11, die dazu dient, die Aldosen zu desorbieren, und die Feststoffverbindung wieder zu refunktionalisieren, um sie erneut dazu in die Lage zu versetzen, die Funktionen zu erfüllen, für die sie bestimmt sind. So kann beispielsweise im Falle eines Zeoliths X in Gestalt von Kalium dieser calciniert werden, um die Aldosen zu desorbieren, und sodann in die Gestalt von Kalium refunktionalisiert zu werden. Am Auslaß der Behandlungsvorrichtung 11 können die Feststoffteilchen 8 zum oberen Teil 5 der pulsierenden Kolonne zurückgeführt werden.

Die Anlage weist weiterhin Mittel 12, 13 zum Steuern beziehungsweise Regeln der Temperatur auf, die im Inneren der pulsierenden Kolonne 1 in den beiden Zonen 14, 15 herrschen, wobei zwei voneinander verschiedene Temperaturen in diesen Zonen hergestellt werden können. Die Mittel 12, 13 dienen dazu, die Temperatur in der oberen Zone 14 und in der unteren Zone 15 unabhängig von einander einzustellen.

Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist die pulsierende Kolonne 1 mit zwei Außenmanteln 12, 13 versehen, nämlich einem oberen Außenmantel 12, der oberhalb des Einlasses 6 für die Ausgangslösung angeordnet ist, und einem unteren Außenmantel 13, der unterhalb des Einlasses 6 für die Ausgangslösung angeordnet ist. Eine Vorrichtung zum Einspeisen und Steuern beziehungsweise Regeln der Funktion der Außenmantel 12, 13 ist in an sich bekannter und hier nicht dargestellter

Weise vorgesehen. Die obere Zone 14 des Reaktors, die sich auf der Höhe des oberen Außenmantels 12 befindet, kann somit auf eine Temperatur gehalten werden, die unterschiedlich von derjenigen in der Zone 15 ist, die sich auf der Höhe des unteren Außenmantels 13 befindet. Die in den beiden Zonen 14, 15 herrschenden Temperaturen können somit unabhängig voneinander kontrolliert werden.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung stellt die obere Zone 14 eine erste Zone, nämlich eine Zone der Adsorption auf, in welcher eine Temperatur von zwischen 30° und 90° aufrechterhalten wird, am besten in der Größenordnung von 60°, gewählt zum Begünstigen der Adsorption durch mikroporige Feststoffe, insbesondere selektive Adsorption der Aldosen durch Zeolith X in Gestalt von Kalium oder Barium. Die untere Zone 15 stellt eine zweite Zone dar, nämlich die Isomerisationszone, in welcher eine Temperatur von zwischen 90° und 110° aufrechterhalten wird, insbesondere in der Größenordnung von 95°C, um die Isomerisation von Aldosen in Cetosen in Anwesenheit des Isomerisationskatalysators zu begünstigen.

In der oberen Zone 14 fangen somit die adsorbierenden Zeolithteilchen 8 selektiv die Aldosen ein, insbesondere die Glucose, die sich in der flüssigen Phase befindet, und transportieren diese bis zur unteren Zone 15 der Isomerisation. In dieser unteren Zone werden die durch das Zeolith adsorbierten Aldosen isomerisiert durch Kationen, und der Wasserstrom fängt die gebildeten Cetosen ein, insbesondere die Fructose, die mitgeführt wird, gegebenenfalls mit Fructose, die am Einlaß 6 der Ausgangslösung angefallen ist, bis zum oberen Auslaß 4.

Schließlich ist die pulsierende Kolonne 1 mit einer Vorrichtung 16 zum Aufrechterhalten der Pulsationen der flüssigen Phasen ausgestattet, was an sich bekannt ist.

#### BEISPIEL 1

Es soll die Isomerisationreaktion einer Ausgangslösung von Glucose in Fructose mit Zeolith X in Gestalt von Kalium untersucht werden.

In einem diskontinuierlichen, mit einem Rührer versehenen Reaktor von 500 ml wird ein Glucosesirup hergestellt, in dem 170 g Glucose mit Wasser vermischt werden. Der Reaktor wird auf 95°C erhitzt, wobei die Lösung gleichzeitig bis zur vollständigen Auflösung der Glucose umgeführt wird.

Sodann werden 102 g Zeolith X in Gestalt von Kalium zugegeben, zuvor mit dem verbleibenden Wasser bei 95°C imprägniert.

Das verwendetet Zeolith stellt einen Koeffizienten der Adsorptions-Aufteilung der Fructose in bezug auf die Glucose dar, der gegenüber der Glucose stark selektiv ist. Man kann beispielsweise Zeolith X in Gestalt von Kalium verwenden, so wie beschrieben in der Veröffentlichung "A liquid phase chromatographic study of sorption and diffusion of glucose and fructose in NAX and KY zeolite crystals", Ching et al., Zeolites, 1988, vol. 8, Seiten 68 bis 73.

Nach einer Reaktionsdauer von 45 min, entsprechend einer oberen Temperatur der Zeitspanne, die notwendig ist für das Gleichgewicht der Isomerisationsreaktion ohne Zerstörung der Zucker (das heißt nach einer Reaktionsdauer, die es erlaubt, eine Selektivität von hundert Prozent zu erzielen), wird der Reaktor entleert, die Reaktion durch rasches Abkühlen abgestoppt, die Lösung

gefiltert, und sukzessiv die Feststoffe bei derselben Temperatur gewaschen. Sodann werden die Gehalte der Glucose und der Fructose der flüssigen Lösung der Reaktion sowie der abgegebenen Lösung der Desorption des Zeolith analysiert.

Bei einer Gesamt-Ausgangsmenge Wasser von 230 g hat die Ausgangs-Glucoselösung eine Konzentration von 500/l.

Am Ende der Reaktion (nach 45 min) ergab sich eine Aufteilung der 170 g Zucker in die folgenden Gewichtsprozente: 19% Fructose, 80% Glucose und 1% Manose.

## BEISPIEL 2

Es wurde derselbe Versuch wie Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde der Reaktor auf 60°C gebracht.

Am Ende des Versuches stellte sich heraus, daß 95 Prozent der 170 g Zucker in den folgenden Gewichtsprozenten vorlag: 2% Fructose, 98% Glucose und 0% Manose.

Diese Beispiele zeigen, daß das verwendete Zeolith XK eine selektive Adsorption der Glucose bei 60° ohne Isomerisation bewirkt, und eine hervorragende Isomerisation der Glucose in Fructose bei 95°C.

Bei einem solchen Zeolith erhält man somit am Auslaß 4 der in der Figur dargestellten Anlage kontinuierlich eine reine Fructoselösung in einem einzigen Verfahrensschritt bei extrem niedrigen Herstellungskosten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen einer Cetoselösung, insbesondere Cetohexose ausgehend von einer Ausgangszuckerlösung mit wenigstens einer Aldose, insbesondere wenigstens eine Aldohexose, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein vertikaler kontinuierlich arbeitender Multikontakt-Reaktor (1) verwendet wird, daß die Ausgangs-Zuckerlösung kontinuierlich in den Reaktor (1) eingeleitet wird, daß wenigstens ein Tectosilicat oder ein Argil, das geeignet ist, einen heterogenen Isomerisationskatalysator für Aldosen und Cetosen zu bilden, kontinuierlich im Reaktor (1) umgewälzt wird, daß von oben nach unten im Reaktor wenigstens ein mikroporiger Feststoff zur selektiven Adsorption umgewälzt wird, um selektiv entweder die Aldosen der Ausgangslösung oder die aus der Isomerisation hervorgehenden Cetosen zu adsorbieren, wobei Kompatibilität mit den Isomerisationsbedingungen herrscht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
  - daß man einen einzigen Multikontakt-Reaktor (1) verwendet;
  - daß man die Ausgangs-Zuckerlösung auf einem Zwischenniveau des Reaktors (1) einleitet;
  - daß man wenigstens einen mikroporigen Feststoff zur selektiven Absorption der Aldosen aus der Ausgangs-Zuckerlösung auswählt;
  - daß man in den Reaktor (1) einen kontinuierlichen Strom des Lösungsmittels der Ausgangs-Zuckerlösung auf einem Niveau des Reaktors einleitet, das unter demjenigen liegt, auf welchem man die Ausgangs-Zuckerlösung einleitet;
  - daß man kontinuierlich die Cetoselösung auf einem Niveau des Reaktors (1) extrahiert,

das sich oberhalb jenes befindet, auf welchem man die Ausgangs-Zuckerlösung einleitet, derart, daß das Verfahren in einem einzigen Verfahrensschritt und in einem einzigen Reaktor (1) durchgeführt werden kann.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Reaktor (1) beziehungsweise in den Reaktoren in wenigstens zwei voneinander verschiedenen Zonen (14,15) kontrolliert wird, deren erste (14) auf eine Temperatur zwischen 30° und 90°C gehalten wird, ausgewählt zum Begünstigen der Adsorption mittels mikroporiger Feststoffe, und deren zweite (15) auf einer Temperatur von zwischen 90° und 110°C gehalten wird, ausgewählt zum begünstigen der Isomerisation der Aldosen in Cetosen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Temperatur in der Größenordnung von 60° in der ersten Zone (Adsorptionszone) (14), und eine Temperatur in der Größenordnung von 95° bis 100° in der zweiten Zone (Isomerisationszone) (15) aufrechterhält.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionszone (14) oberhalb des Einlasses (6) für die Ausgangszuckerlösung in den Reaktor (1) angeordnet ist, und die Isomerisationszone (15) unterhalb des Einlasses (6).
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als heterogener Isomerisationskatalysator ein Tectosilicat oder ein Argil in nicht-protonischer Form verwendet wird, funktionalisiert durch metallische Kationen, insbesondere Alkali oder Erdalkali.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet daß ein Tectosilicat oder ein Argil als mikroporiger Feststoff zur selektiven Adsorption verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein mikroporiger Feststoff zur selektiven Adsorption in vorgeformten Teilchen verwendet wird, vorzugsweise in extrudierter Form.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet daß ein Katalysator verwendet wird, der sich von dem mikroporigen Feststoff zur selektiven Adsorption unterscheidet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet daß ein Tectosilicat oder ein Argil verwendet wird, geeignet zur Übernahme der Rolle des Isomerisationskatalysators und des mikroporigen Feststoffes zur selektiven Adsorption.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Tectosilicat oder das Argil ausgewählt wird, damit dieses die Rolle des Katalysators verwendet, in einem Temperaturbereich, der unterschiedlich ist von jenem, bei welchem er die Rolle des mikroporigen Feststoffes zur selektiven Adsorption von Aldosen übernimmt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zeolith X in Gestalt von Kalium oder Barium verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine pulsierende Kolonne als Reaktor verwendet wird.
14. Anlage zum Durchführen des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen vertikalen, kontinu-

ierlich arbeitenden Multikontakt-Reaktor (1) aufweist, insbesondere eine pulsierende Kolonne, ferner Mittel (12, 13) zur Kontrolle der Temperatur im Reaktor (1) in wenigsten zwei voneinander verschiedenen Zonen (14, 15), in denen zwei verschiedene Temperaturen herrschen. 5

15. Anlage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Einlaß (6) für die Ausgangslösung aufweist, angeordnet auf einem Zwischeniveau des Reaktors (1) und daß die Mittel (12, 13) zum Kontrollieren dazu geeignet sind, die Temperatur oberhalb und unterhalb des Einlasses der Ausgangslösung unabhängig zu kontrollieren. 10

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

